

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-219190  
(43)Date of publication of application : 20.12.1983

(51)Int.CI.

C07F 9/22

(21)Application number : 57-102436  
(22)Date of filing : 15.06.1982

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD  
(72)Inventor : SUZUE MASAYOSHI  
TADA YUJI

## (54) PHOSPHONITRILIC ESTERS AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

NEW MATERIAL: Polyhydroxyphenyl phosphonitrilate bearing phenolic hydroxyls and containing substantially no polycondensation products and no residual active chlorine.

USE: Reactive intermediate, starting material for high molecular weight substances. It also gives to substances flame retardancy and heat resistance.

PREPARATION: At first, reaction phosphonitrile halide with a sodium or potassium salt of a monomethoxy phenol obtd. by protecting one hydroxyl of a dihydric phenol with methyl gives polymethoxyphenyl phosphonitrilate. Then, the product is made to react with a pyridine-hydrohalogenic acid salt to convert the methoxy groups into free hydroxyls.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭58—219190

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 F 9/22

識別記号 廷内整理番号  
7311-4H

⑯ 公開 昭和58年(1983)12月20日

発明の数 6  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑯ ホスホニトリル酸エステル類及びその製造法

⑯ 特 願 昭57—102436

⑯ 出 願 昭57(1982) 6月15日

⑯ 発明者 鈴江正義

徳島市川内町加賀須野463番地

大塚化学薬品株式会社徳島工場

内

⑯ 発明者 多田祐二

徳島市川内町加賀須野463番地

大塚化学薬品株式会社徳島工場

内

⑯ 出願人 大塚化学薬品株式会社

大阪市東区豊後町10番地

⑯ 代理人 弁理士 田村巖

明細書

発明の名称 ホスホニトリル酸エステル類及び  
その製造法

特許請求の範囲

(1) 重結合体及び残存活性塩基を実質上含有しないことを特徴とするフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステル。

(2) ホスホニトリルハライドと2価フェノールの一方の水酸基がメチル基で保護されたモノメトキシフェノールのNa塩もしくはK塩を反応させてホスホニトリル酸ポリメトキシフェニルエステルを得たのちに、該エステルとビリジンハロゲン化水素酸塩を反応させてメトキシ基部分を水酸基に変換することを特徴とするフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルの製造法。

(3) 重結合体及び残存活性塩基を実質上含有しな

いことを特徴とするフェノール性水酸基を部分的に有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステル。

(4) ホスホニトリルハライドと等モルより少ない2価フェノールの一方の水酸基がメチル基で保護されたモノメトキシフェノールのNa塩もしくはK塩を反応させて未置換ハロゲンを有する部分置換ホスホニトリル酸ポリメトキシフェニルエステルを得たのちに、ROM (Rはアルカリ金属と反応性を有する活性水素基を有しない、アルキル基、ハロアルキル基、置換基を有し又は有しないアリール基、MはNa又はKを示す)で表わされるアルコラート化合物、第1級アミン、第2級アミン、アンモニアのいずれかと反応させて部分的にメトキシフェニル基により置換されたホスホニトリル酸エステルを得、次いで該エステルとビリジンハロゲン化水素酸塩を反応させてメトキシ基部分を水酸基に変換する

ことを特徴とするフェノール性水酸基を部分的に有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルの製造法。

(5) 残存活性塩基を実質上含有しないホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルと少量のポリホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルを含むエステル混合物。

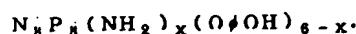
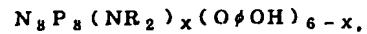
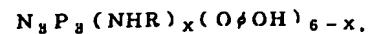
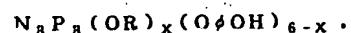
(6) 特許請求の範囲第1項及び第3項のフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下に反応させることを特徴とするホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルと少量のポリホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルを含むエステル混合物の製造法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は新規なホスホニトリル酸エステル類及びその製造法に関し、その目的とするところはフ

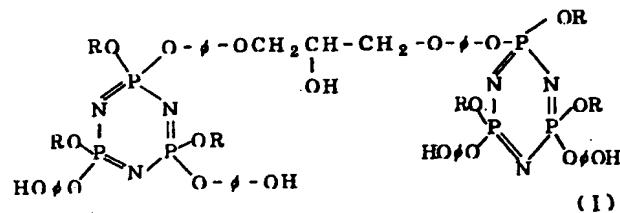
エノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルを高収率で得る製造法を提供することと、さらには該ホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルを用いてエポキシ基を有する新規なポリホスホニトリル酸エステル(ホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステル及びポリホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルの混合物)を提供し、該エステルを高収率で得る製造法を提供することにある。

本発明にて製造し得るホスホニトリル酸エステル及びポリホスホニトリル酸エステルについてホスホニトリルハライドがヘキサクロロシクロドリホスホニトリルの場合について例記すると下記の如くである。



$N_3P_3(OR)_x(O\phi OCH_2CH-CH_2)_{6-x}$  を主成分と

し、その1例として下記構造を有する重付加体を一部含む混合物



$N_3P_3(NHR)_x(O\phi OCH_2CH-CH_2)_{6-x}$  を主成分

とし、その1例として前記(I)式のOR基がNHR基である構造を有する重付加体を一部含む混合物

$N_3P_3(NR_2)_x(O\phi OCH_2CH-CH_2)_{6-x}$  を主成分

とし、その1例として前記(I)式のOR基がNR<sub>2</sub>基である構造を有する重付加体を一部含む混合物

$N_3P_3(NH_2)_x(O\phi OCH_2CH-CH_2)_{6-x}$  を主成分

とし、その1例として前記(I)式のOR基がNH<sub>2</sub>基

である構造を有する重付加体を一部含む混合物

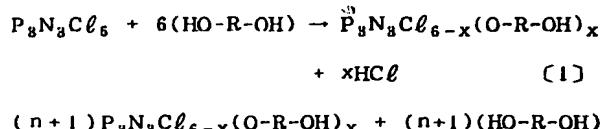
但し、Rはアルキル基又はアリール基、 $\phi$ はフェニル基を意味し、 $x$ は $0 \leq x \leq 5$ の範囲の任意の数値である。

本発明により得られたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは、その用途の1例として、その分子中にフェノール性水酸基に由来する活性水素を有することから、イソシアネート基、エポキシ基等との反応性を有し、またエポキシ基を有するポリホスホニトリル酸エステルもエポキシ基としての反応性を有することから、今後反応性中間体もしくは高分子原料として産業上非常に有効な化合物である。さらに本発明により得られた化合物を使用することにより、該化合物がリンとチッカウを含んでいることから難燃性、耐熱性等の望ましい性質を付与するという効果をも併せ有している。

フェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸

エステルについては、①工業化学雑誌 Vol. 67. No. 9 P 1378 (1964) 横山正明らと②工業化学雑誌 Vol. 73. No. 6 P 1164 (1970) 奥橋朋弥らによる報告がある。

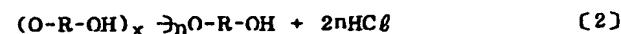
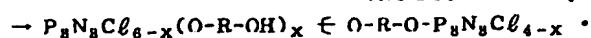
横山らによる報告によればフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは加熱溶融法により脱塩化水素反応を行なわせてヘキサクロロシクロトリホスホニトリル(以下3PNCと記す)と2価フェノールとから得られるとされている。また同報告によれば3PNCと2価フェノールの仕込みモル比の相違により生成するホスホニトリル酸エステルの構造の相違が示されている。即ち3PNCに対して2価フェノールを大量に用いた場合(例えば1:9)には下記[1]、[2]の如く反応が起るとされている。



認められない高重合物であり多くの有機溶媒に不溶である。

次に奥橋らによる報告によればフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは塩化ホスホニトリルとヒドロキノンナトリウム塩をただ単に不活性溶媒中で加熱反応しても脱食塩縮合反応はほとんど進行せず、触媒としてピリジン、ヨウ化ナトリウムを併用して用い溶媒として1,1,2,2-テトラクロロエタンを用いた場合に最適条件で合成されるとなつている。またこの場合にも残存塩素は7.4%と高い値である。さらに重縮合体の構造については、横山らの提案している[2]の反応式に類似した重縮合体が得られているものと考えられる。

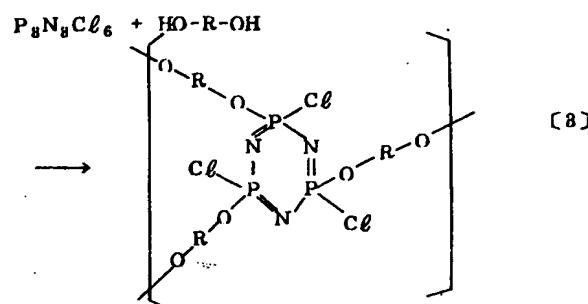
上記文献からも明らかに重縮合体を含まずまた活性塩素の完全に置換されたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは2官能性であるヒドロキノンを用いて合成することは不



但し、 $x < 8$ 、 $n < 10$ である。

また得られた重縮合物には塩素の含有量が少ないとされているがそれでも残存塩素は、2価フェノールがヒドロキノンの場合でモル比1:9の場合でも6.2%と非常に高い値である。

さらに3PNCに対し2価フェノールのモル比が小さい場合即ち3PNCに対する部分置換体の合成では下記[8]の如く反応が起るとされている。



また得られたエステルは残存水酸基のほとんど

可能である。

本発明者らは上記の認識のもとでヒドロキノンの如き2価フェノールの2官能性に基くホスホニトリルの重縮合体を全く含まず活性塩素も完全にアリオキシ置換されたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルの合成について鋭意研究した結果、2価フェノールの一方の水酸基をメトキシ化により保護したP-メトキシフェノール(ヒドロキノンモノメチルエーテル)のNa塩又はK塩と塩化ホスホニトリルとを反応させ、その後にピリジンハログン化水素酸塩との反応によりメチル保護基を除去し水酸基にすることで重縮合体を全く含まないフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルが高収率で得られることを見い出した。

さらに上記で得られたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下に反応させる、いわゆ

る從来公知のエポキシ樹脂の合成手段を用いることによつてエポキシ基を有し、かつ重付加物の少ない新規なポリホスホニトリル酸エステルが高収率で得られることを見い出した。

即ち本発明は、P-O- $\phi$ -O-P結合による重総合体を全く含まず、活性塩素の残存しないフェノール性水酸基を有する新規なホスホニトリル酸エステルが高収率で得られること、更にはエポキシ基を有する新規なポリホスホニトリル酸エステルが高収率で得られることを見い出したことにより完成されたものである。

本発明に使用されるホスホニトリルハライドは特に限定されないが、例えば特開昭54-145894号公報または特開昭54-145895号公報に開示されている方法に従つて製造される8量体および4量体のホスファゼンオリゴマー混合物(重量比85:15~75:25)、あるいは大環状ホスファゼンオリゴマー[(N<sub>p</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>p</sub>, p:5~15]、線状

ホスファゼンオリゴマー[(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>q</sub>NPC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>p</sub>, q:3~15]などが挙げられる。

また、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基で保護された化合物の例としては、p-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール等が挙げられる。

また部分p-メトキシフェノキシ置換体の未置換塩素を完全に置換するために用いられるROM(Rはアルカリ金属と反応性を有する活性水素基を有しない、アルキル基、ハロアルキル基、置換され又は置換されないアリール基、Mはナトリウム又はカリウムを示す)で表わされる化合物の好適な具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、1,1,1-トリフルオロエタノール、オクタフルオロベンチルアルコール、フェノール、p-メチルフェノール、p-クロルフェノール、p-トリフルオロメチルフェノール等のナトリウム塩及

びカリウム塩が使用出来るが、とりわけナトリウムのフェノラートまたは1,1,1-トリフルオロエチラートが耐熱性という物性上から好ましく、そのまま、またはアルコール溶液もしくはテトラヒドロフラン溶液等として加えられる。また用い得る第1級または第2級アミン化合物としては具体的には、メチルアミン、エチルアミン、ブロピルアミン、イソブロピルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミンなどが挙げられ、そのまままで、または、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒等に溶解して加えられる。

ホスホニトリルハライドとモノメトキシフェノールのNa塩又はK塩との反応は、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中にて、室温下の温度で約1~20時間、次いで反応を完結させるために使用した溶媒の還流温度で約1~3時間反応を

行なう。尚、反応様としてはメトキシフェノキシ全置換体を得たい場合にはホスホニトリルハライド溶液を、部分メトキシフェノキシ置換体を得たい場合にはメトキシフェノールのNa塩又はK塩溶液を添加する方が好ましい結果を与える。

また部分メトキシフェノキシ置換体の未置換塩素を前記アルコラート化合物またはアミン化合物によつて置換する反応は室温ないし使用した溶媒の還流温度以下で約8~8時間の条件下で行なうのが好ましいが、アルコラート化合物を用いる場合、アルコラート溶液を室温下に添加し、次いで約1~5時間室温下で搅拌反応したのち、反応を完結させるために約50~100°Cで約0.5~2時間反応させるのが好ましい。尚、この場合にはあらかじめメトキシフェノールのNa塩又はK塩とアルコラート化合物との混合溶液を調整しておき、該溶液中にホスホニトリルハライド溶液を滴下反応させても同様の結果を得ることが出来る。

また、アミン化合物を用いる場合にはアミン化合物の反応性及び物理的性質によつて適宜反応条件を選択して行なうことが好ましい。

次にメトキシフェノキシ置換基のメチル保護基の除去反応はメチル基 1 モルに対してビリジンハロゲン化水素酸塩を約 2 ~ 20 倍モル使用し、好ましくは約 5 ~ 10 倍モル使用して還流温度下で約 1 時間以内の反応時間とすることが好ましく、それ以上の反応時間を費すと反応生成物の分解による収率低下が起こる。上記ビリジンハロゲン化水素酸塩の例としては、ビリジン塩酸塩、ビリジン臭化水素酸塩等を挙げることができる。

次に第 2 の発明であるエポキシ基を有するホスホニトリル酸エステル合成の実施態様としては、従来公知のフェノール性水酸基を有する化合物とエピクロルヒドリンをアルカリの存在下に反応させるエポキシ樹脂合成法と同様である。本発明における好適な態様としては、ヒドロキシフェノキ

シを 0.899 / 分の速度で 96 分間にわたつて滴下すると同時に塩酸ガス 45.4 g を 0.479 / 分の速度で 96 分間にわたつて供給した。三塩化りんおよび塩酸ガスを供給した後、さらに 144 分間還流 (132 °C) を行つて反応を完結した。次いで吸引が過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、が液を 10 ~ 20 mmHg の減圧下にて 30 ~ 40 °C でモノクロルベンゼンを留去して反応生成物 70.4 g を得た。該反応生成物の三塩化りんを基準とした収率は 98.1 % であつた。該反応生成物中より石油エーテルにより環状ホスファゼンオリゴマーを抽出した。石油エーテル留去後の環状ホスファゼンオリゴマーの収量は 68.8 g であつた。吸引が過により結晶性の 3 および 4 量体と油状の大塊状ホスファゼンオリゴマーとを分離し、結晶性の 3 および 4 量体ホスファゼンオリゴマーを 64.5 g 得た。

比較例 1 ( 工化誌 Vol. 78, No. 6 (1970) の合成例

シ置換体とエピクロルヒドリンと水との混合浴液を 90 ~ 105 °C に加温した後に適宜 NaOH ベレット又は NaOH 水溶液等のアルカリを添加し、次いで同温度にて反応を約 10 分 ~ 2 時間行なう。尚、この反応においては反応温度が高温かつ反応時間が長い程高分子量の重付加体が得られるので目的に応じてその反応態様を選択することが好ましい。

次に、参考例、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 参考例 1

還流冷却器、温度計、搅拌機、三塩化りん滴下器および塩酸ガス吹き込み管を備えた 1 l のフラスコにモノクロルベンゼン 500 ml、塩化アンモニウム 86.5 g (0.68 モル) および酸化亜鉛 0.5 g を仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度 130 °C に加熱し還流下で三塩化りん 85.1

#### 参照による

還流冷却器、温度計、搅拌機を備えた 500 ml のフラスコ中に 8 量体 13.0 g (0.112 ユニットモル;  $NPCL_2$  を 1 ユニットとする) と、ヒドロキノン 88.8 g (0.802 モル) 及び水酸化ナトリウム 12.1 g (0.802 モル) よりあらかじめ合成したヒドロキノンナトリウム塩および触媒としてビリジン 3.48 g (0.044 モル) とヨウ化ナトリウム 1.65 g (0.011 モル) を加えて、1,1,2,2-テトラクロルエタン 130 ml 中で 146 ~ 148 °C で 20 時間反応させた。アセトン可溶性の重縮合体 22.7 g を得た。得られた重縮合体の残存塩酸量は 8.2 % であつた。

#### 実施例 1

還流冷却器、温度計、搅拌機、滴下ロートを備えた 2 l の 4 ツロフラスコに 3PNC116 g (1 ユニットモル)、テトラヒドロフラン 200 g を仕込んで溶液を得た。次に別に調整した P-メ

トキシフエノールのNa塩のテトラヒドロフラン溶液(p-メトキシフエノール297.9g(2.4モル)、ナトリウム50.6g(2.2g-atoms)、テトラヒドロフラン1200g)を攪拌しながら2時間かけて上記3PNC溶液に滴下して反応させた。Na塩の約1/3量を加えるまでは激しい発熱反応であり冷却しながら滴下反応を行つた。残量の添加時には激しい発熱反応にならないが最高発熱温度30°Cになるよう適宜冷却して反応を行つた。滴下終了後、引き続き1.4時間室温下での攪拌反応を行つた。次に反応完結のために溶媒還流下に8時間反応を行つた。反応終了後、溶媒のテトラヒドロフランを減圧下に留去し、次にトルエン1lを加えて再溶解し、更に水1lを加えて分液ロート中にて有機層の分液を行つた。有機層を5wt%水酸化ナトリウム水溶液1lで4回洗浄し、さらに、(1+9)HCl水溶液2lで1回洗浄し、最後に5wt%重曹水2lで洗浄した。

この時の水層はpH試験紙で7~8であつた。有機層分液後に、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して茶カッ色の固体であるp-メトキシフエノキシホスホニトリル酸エステル285.8g(収率98%)を得た。残存塩素量は0.175%で、融点は103°C(文献値103~104°C)であつた。

上記方法にて得たp-メトキシフエノキシホスホニトリル酸エステル262.1g(0.9ユニットモル)とビリジン塩酸塩2080g(18モル)を、2lの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210°Cで1時間反応を行つた。室温迄冷却後、水300mlを加えて反応生成物及び過剰のビリジン塩酸塩を溶解し、濃NaOH水溶液でpH6~7に反応溶液を調整した。次に酢酸エチル1lを用いて抽出を4回行つた後に抽出液を合せて、饱和芒硝水1lで4回洗浄し有機層を分液後、無水硫酸マグネシウムにより脱水処理後、減

压下にて酢酸エチルを留去した。次に残渣をメタノール300mlに溶解し水8l中に投入し結晶析出させる工程を3回繰り返し行い減圧乾燥後、精製された生成物として淡茶色結晶194.2g(収率82%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、融点は239°Cであつた。

分析化学便覧(日本分析化学会編)有機編P316に記載されている無水酢酸およびビリジンによるアセチル化法によりOH(%)を定量したところ12.7%であつた(理論値12.9%、実験式 $\text{NaP}_3(\text{O}_6\text{OH})_6$ )。

第1図に生成物のIRチャート、第2図にGPC(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー)チャートを示す。IRチャートよりPN環及び水酸基を有するホスホニトリル酸エステルであるを確認し、またGPCチャートより重縮合体を含まない唯一化合物であることが確認された。

#### 実施例2

参考例1の方法にて合成した結晶性ホスファゼンオリゴマー116g(3量体と4量体の成分比75:25)(1ユニットモル)を使用し実施例1と同様の方法により茶カッ色固体状のp-メトキシフエノキシホスホニトリル酸エステル284.6g(収率97.8%)を得た。残存塩素量は0.093%で、融点は95~100°Cであつた。上記により得たp-メトキシフエノキシホスホニトリル酸エステル262.1g(0.9ユニットモル)を使用した他は実施例1と同様の方法によりメチル基の除去を行つた。得られた生成物は淡茶色結晶で収量228.6g(収率85%)であつた。残存塩素量は0.01%以下であり、融点は220~225°Cであり、水酸基含量は12.8%であつた。

#### 実施例3

参考例1にて合成したホスファゼンオリゴマー[環状及び線状オリゴマー混合物]116g(1ユニットモル)を使用した他は実施例1と同様の

方法により p-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は 283.7g (収率 97.5%) で、残存塩素量は 0.15% で、茶カッ色の高粘稠体であつた。

上記により得た p-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル 262.1g (0.9 ユニットモル) を使用した他の実施例 1 と同様の方法によりメチル基の除去を行つた。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量 210.4g (収率 80%) であつた。残存塩素量は 0.01% 以下であり、水酸基含量は 12.7% であつた。

#### 実施例 4

搅拌装置、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた 2l の 4 ツロフラスコに 8 量体 116g (1 ユニットモル) 及びテトラヒドロフラン 200g を仕込み溶液とした後に、別に調製した p-メトキシフェノールの Na 塩のテトラヒドロフラン溶液 (p-メトキシフェノール 126.5g (1.1 モル)、ナトリウム 23g (1 g-atom)、テトラ

ヒドロフラン 400g より調製) を搅拌下に 1 時間かけて滴下反応させた。反応は激しい発熱反応であるので反応温度が 30°C を越えないように適宜冷却して反応を行つた。滴下終了後に室温下でさらに反応を 7 時間行つた。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は 17.21% であり推定構造は  $\text{N}_8\text{P}_8\text{Cl}_{2.98}(\text{O}_4\text{OCH}_3)_{8.02}$  である。

次に別に調製したナトリウムフェノラートのテトラヒドロフラン溶液 (フェノール 122.8g (1.3 モル)、ナトリウム 28.8g (1.2 モル)、テトラヒドロフラン 400g より調製) を最高発熱温度 30°C に冷却制御しながら 1 時間かけて滴下した。次いで室温下で 5 時間、還流温度で 3 時間反応を行い反応を完結した。次にテトラヒドロフランを留去後にトルエン 1l を加えて生成物を再溶解させ、水 500ml を加えて水洗分液した。有機層を 5% NaOH 水溶液による洗浄及び 2% NaOH 水溶液による洗浄を各々 1 回行つた後に、(1+9)

HCl 水溶液で酸性化処理後に 5 wt % 重曹水で洗浄し、水層 pH 中性とした。次に有機層を分液し無水硫酸マグネシウムで脱水処理後にトルエンを留去し、茶カッ色油状の生成物 257.6g (収率 98.6%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であつた。

上記反応で得た p-メトキシフェノキシ部分置換ホスホニトリル酸エステル 261.2g (1 ユニットモル) とビリジン塩酸塩 116.71g (1.0.1 モル) を 2l の 4 ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し 205 ~ 210°C で 1 時間反応を行つた。その後の操作は実施例 1 と同様に行ない茶色の樹脂状固体 217.4g (収率 88%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であり、水酸基含量は 6.8% であつた。第 3 図の GPC チャートより縮合体を含んでいないことが明らかである。尚、 $\text{N}_8\text{P}_8(\text{O}_4)_{2.98}(\text{O}_4\text{OH})_{8.02}$  における理論水酸基含量は 6.9% である。

#### 実施例 5

実施例 4 と同じ仕込み量及び同様の反応操作で得た p-メトキシフェノキシ基の部分置換体 ( $\text{N}_8\text{P}_8\text{Cl}_{2.98}(\text{O}_4\text{OCH}_3)_{8.02}$ ) 反応溶液中に、別に調製した 1.9.2% ナトリウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液 (イソプロパノール 400g、ナトリウム 28.8g (1.2 モル) より調製) を最高発熱温度 30°C になるように冷却制御しながら 1 時間かけて滴下した。さらに室温下で 5 時間、還流温度で 3 時間反応を行つた。反応終了後の後処理は実施例 4 と同じ方法により行い、得られた生成物は黄色油状物で収量は 207.6g (収率 91.3%) で残存塩素量は 0.02% であつた。

上記反応で得た p-メトキシフェノキシ部分置換ホスホニトリル酸エステル 204.7g (0.9 ユニットモル) とビリジン塩酸塩 210.2g (1.8.2 モル) を 3l の 4 ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し 205 ~ 210°C で 1 時間反応を行つた。そ

の後の操作は実施例 1 と同様に行ない茶色高粘稠体 181.3g (収率 85%)を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であり、水酸基含量は 7.9% であつた。

## 実施例 6

実施例 4 と同一の仕込み量及び同様の反応操作で得た p-メトキシフェノキシ部分置換体

[ $N_3P_3Cl_{2.98}(O_2OCH_3)_{3.02}$ ] 188.7g (0.9 ユニットモル) とテトラヒドロフラン 400g を攪拌機付き 1l のオートクレーブに仕込み溶解させ、次いで液体アンモニア 68g を加えて加圧下で室温で 48 時間反応を行つた。反応終了後に過剰のアンモニアを除き、生成した塩化アンモニウムを沪別後に沪液中よりテトラヒドロフランを留去し、反応生成物として淡黄色の樹脂状固体 152.8g (収率 91.6%)を得た。残存塩素量は 0.1% であつた。

上記反応で得た p-メトキシフェノキシ部分置

換体 150g (0.81 ユニットモル) とビリジン塩酸塩 140.9.1g (1.22 モル) を 2l の 4 ツロフラスコに仕込み、その後の諸操作は実施例 1 と同様に行なつた。反応生成物は淡黄色の樹脂状固体で収量は 117.5g (収率 85%)、残存塩素量は 0.01% 以下、水酸基含量は 9.8% であつた。

## 実施例 7

実施例 4 と同一の仕込み量及び同様の反応操作で得た p-メトキシフェノキシ部分置換体

[ $N_3P_3Cl_{2.98}(O_2OCH_3)_{3.02}$ ] 188.7g (0.9 ユニットモル) とテトラヒドロフラン 400g を 1l の反応器に仕込み、次いでアニリン 279.4g (8 モル) を 1 時間かけて滴下反応させた。反応は発熱反応であつたので 30°C を越えないように冷却しながら行つた。滴下終了後、室温で 5 時間、還流温度で 8 時間反応を行つて完結した。生成したアニリン塩酸塩を沪別後にテトラヒドロフラン及び過剰のアニリンを留去しトルエン 1l を加えて再

溶解後に水層の pH が中性になるまで水洗を行つた。次に分液したトルエン溶液を無水硫酸マグネシウムにより脱水処理しトルエンを留去し、反応生成物として淡黄色の樹脂状固体 219g (収率 93.5%)を得た。残存塩素量は 0.02% であつた。

## 実施例 8

実施例 4 と同様の方法で得た p-メトキシフェノキシ部分置換体 [ $N_3P_3Cl_{2.98}(O_2OCH_3)_{3.02}$ ] 188.7g (0.9 ユニットモル) とテトラヒドロフラン 400g を 1l の反応器に仕込み、次いでジエチルアミン 219.4g (3 モル) を 1 時間かけて滴下反応させた。反応は発熱反応であつたので反応温度が 30°C を越えないように冷却しながら反応を行つた。滴下終了後室温下で 12 時間、還流温度で 7 時間反応を行つて完結した。反応終了後ジエチルアミン塩酸塩を沪別後に、テトラヒドロフラン及び過剰のジエチルアミンを留去し反応生成

物として淡黄色樹脂状固体 194.7g (収率 90%)を得た。残存塩素量は 0.21% であつた。

## 実施例 9

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた 1l 反応器に実施例 1 で合成したヘキサ- p-ヒドロキシフェノキシホスホニトリル酸エステル 78.9g (0.1 モル)、エピクロルヒドリン 555.2g (6 モル) を仕込み加熱溶解させた。次に 40% NaOH 水溶液 (NaOH : 2.44g, 0.061 モル) を 9.5 ~ 118°C で 65 分間かけて滴下した。反応を完結させるために同温度でさらに 15 分間反応を行つた。反応終了後にエピクロルヒドリン及び水を留去し、残渣にクロロホルム 1l を加えて再溶解し、水 1l を加えて水洗を 2 回行つた。分液した有機層は無水硫酸マグネシウムにより脱水後クロロホルムを留去し、赤カツ色の樹脂状固体 103g (収率 91.5%)を得た。

第 4 図の IR チャート及び第 5 図の  $^1H$ -NMR

チャートからエポキシ基を有するホスホニトリル酸エステルであることが明らかとなり、また第6図のG P C分析の結果、 $N_3P_3(O\#OCH_2CH-CH_2)_6$ を主成分とする生成物であることが判明した。

## 実施例 10

実施例9で用いたと同様の反応装置を使用し、実施例4で合成した部分置換p-ヒドロキシフェノキシ誘導体7.5.6g(0.1モル)、エピクロルヒドリン277.6g(3モル)及び水10mlを仕込み、加熱溶解後、ペレット状の水酸化ナトリウム12.4g(0.31モル)を80~95°Cで10分間で添加した。添加後90~95°Cで40分間反応を続行した。反応終了後の諸操作は実施例9と同様に行ない、赤カツ色の樹脂状固体8.5.8g(収率93.7%)を得た。

第7図のIRチャート及び第8図の<sup>1</sup>H-NMRチャートよりエポキシ基を有するホスホニトリル酸エステルであることが明らかとなり、また第9

図のG P C分析の結果、重付加物の少ない混合物であることが明らかとなつた。

## 実施例 11

実施例1においてp-メトキシフェノールに代えてo-メトキシフェノールを使用した他は同様の方法にて反応を行つた。その結果茶カツ色の固体であるo-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル284.1g(収率97.4%)を得た。残存塩素量は0.15%で、融点は98~100°Cであつた。上記方法にて得たo-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル262.1g(0.9ユニットモル)とビリジン塩酸塩208.0g(1.8モル)を用いて実施例1と同様の方法にてヒドロキシ化反応を行つた。その結果、淡茶色結晶193.1g(収率81.5%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、融点は235°Cであつた。アセチル化法によりOH(%)を定量したところ12.6%であつた。

## 図面の簡単な説明

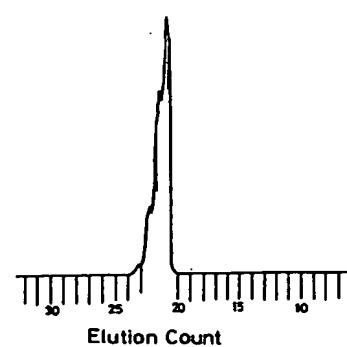
第1, 4, 7図は本発明目的物のIRチャート、第2~3, 6, 9図はG P Cチャート及び第5, 8図は<sup>1</sup>H-NMRチャートである。

(以上)

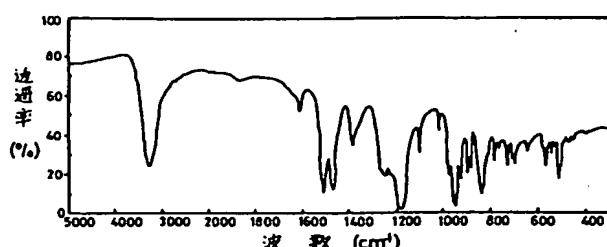
特許出願人 大塚化学製品株式会社

代理人 弁理士 田 村 嶽

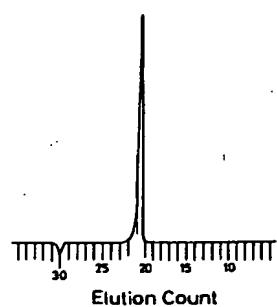
第 3 図



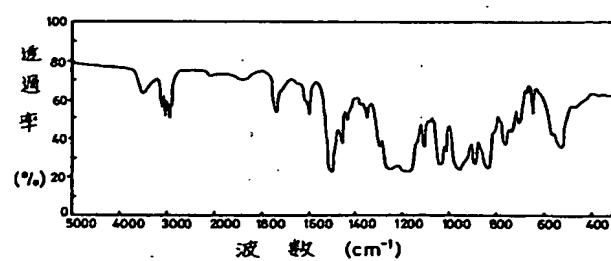
第 1 図



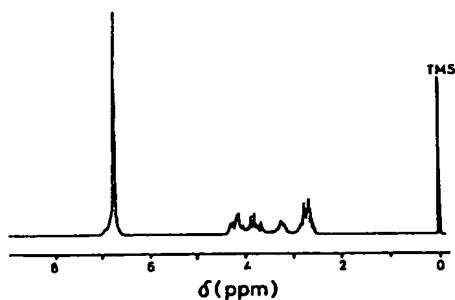
第 2 図



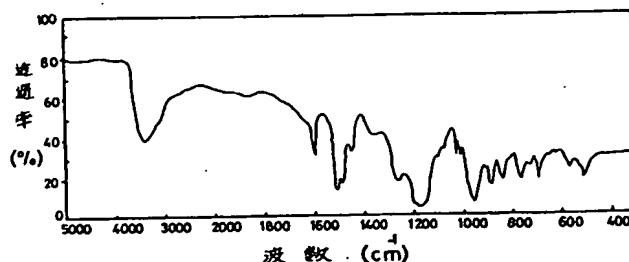
第 4 図



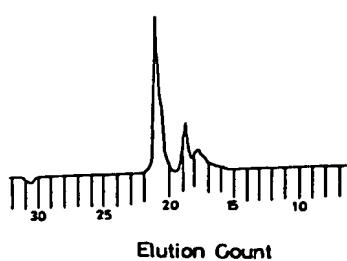
第 5 図



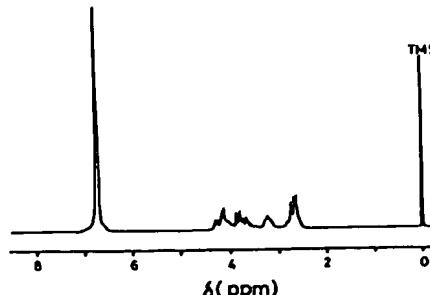
第 7 図



第 6 図



第 8 図



第 9 図

